# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-325495

(43) Date of publication of application: 28,11,2000

(51)Int.CI.

A62D 3/00 B01J 3/00 B01J 19/00 C10G 9/00 C10M175/02 // C10N 40:16

(21)Application number: 11-139525

(71)Applicant: MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing:

20.05.1999

(72)Inventor: TATEISHI MASAKAZU

TAGASHIRA KENJI **FUKUZUMI TADATSUGU** 

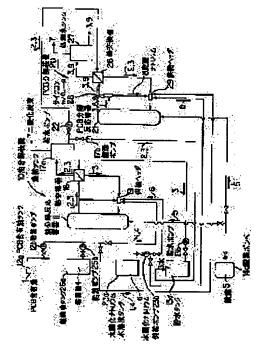
HATANO TOSHIYUKI

# (54) METHOD AND DEVICE FOR TREATMENT OF OIL CONTAINING HALOGENATED ORGANIC COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To surely detoxify an oil containing a halogenated organic compound industrially at a low cost.

SOLUTION: An oil 1 containing PCB2 a low concentration and water 3 are heated at a temperature of 300 to 350° C, and the oil component is decomposed, and at the same time, the PCB 2 is transferred to the water 3 by an oil decomposing device 10, and the water 3 from the oil decomposing device 10 and sodium carbonate 8 are heated at a temperature of 350 to 400° C, and the PCB 2 is decomposed by a PCB decomposing device 20, and this treating device is equipped with the oil decomposing device 10 and the PCB decomposing device 20.



### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

20.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3342438

# (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2000-325495 (P2000-325495A)

(43)公開日 平成12年11月28日(2000.11.28)

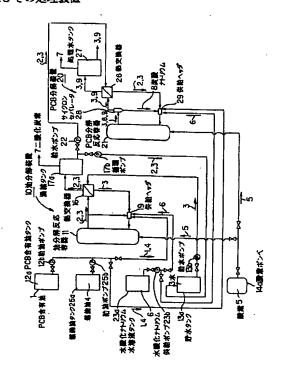
(51) Int.Cl.7	識別記号	FΙ	テーマコード(参考)
A 6 2 D 3/00	ZAB	A 6 2 D 3/00	ZAB 2E191
B 0 1 J 3/00		B01J 3/00	A 4G075
19/00	301	19/00	301D 4H029
C 1 0 G 9/00		C10G 9/00	4 H 1 O 4
C 1 0 M 175/02		C 1 0 M 175/02	
	審査請	求 有 請求項の数16 〇L	(全 13 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	<b>特顯平11-139525</b>	(71)出願人 000006208	
		三菱重工業株	式会社
(22)出顧日	平成11年5月20日(1999.5.20)	東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号 (72)発明者 立石 正和	
			架堀町5丁目717番1号 三
			会社長崎研究所内
	•	(72)発明者 田頭 健二	
		長崎県長崎市	榮堀町5丁目717番1号 三
			会社長崎研究所内
		(74)代理人 100078499	
		弁理士 光石	俊郎 (外2名)
			最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 ハロゲン化有機化合物含有油の処理方法およびその処理装置

# (57) 【要約】

【課題】 ハロゲン化有機化合物含有油を工業的に低コストで確実に無害化処理することができる方法およびその装置を提供する。

【解決手段】 低濃度のPCB含有油1と水3とを300~350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にPCB2を当該水3に移行させる油分解装置10と、油分解装置10からの前記水3と炭酸ナトリウム8とを350~400℃で加熱処理してPCB2を分解するPCB分解装置20とを備えてなる。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲン化有機化合物含有油と水とを3 00~350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると 共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させることを 特徴とするハロゲン化有機化合物含有油の処理方法。

【請求項2】 ハロゲン化有機化合物含有油と水とを300~350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させた後、当該水と炭酸ナトリウムとを350~400℃で加熱処理して上記ハロゲン化有機化合物を分解することを特徴とするハロゲン化有機化合物含有油の処理方法。

【請求項3】 ハロゲン化有機化合物含有油と水とを3 00~350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると 共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させる油分解 手段を備えてなることを特徴とするハロゲン化有機化合 物含有油の処理装置。

【請求項4】 ハロゲン化有機化合物含有油と水とを3 00~350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると 共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させる油分解 手段と

前記油分解手段からの前記水と炭酸ナトリウムとを350~400℃で加熱処理して前記ハロゲン化有機化合物を分解するハロゲン化有機化合物分解手段とを備えてなることを特徴とするハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項5】 前記油分解手段が内部を高温高圧状態で維持できる油分解反応容器と、

前記油分解反応容器に前記ハロゲン化有機化合物含有油を供給するハロゲン化有機化合物含有油供給手段と、

前記油分解反応容器に水を供給する水供給手段と、前記油分解反応容器内に供給された前記ハロゲンル

前記油分解反応容器内に供給された前記ハロゲン化有機 化合物含有油を300~350℃の温度で燃焼させる燃 焼手段とを備えてなることを特徴とする請求項3または 4に記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項6】 前記燃焼手段が前記反応容器内に酸素を 供給する酸素供給手段と、

前記反応容器内に油を供給する油供給手段とを備えてなることを特徴とする請求項5に記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項7】 前記油供給手段が前記反応容器に前記ハロゲン化有機化合物含有油を供給する前記ハロゲン化有機化合物含有油供給手段であることを特徴とする請求項6に記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項8】 前記油分解反応容器から送出された前記 水を貯蔵すると共に、当該水の一部を前記水供給手段に 還流させて当該水に含有されるハロゲン化有機化合物の 濃度を高めるハロゲン化有機化合物濃縮手段を前記油分 解手段に設けたことを特徴とする請求項5から7のいず れかに記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項9】 前記ハロゲン化有機化合物分解手段が内 50

部を高温高圧状態で維持できるハロゲン化有機化合物分 解反応容器と、

ハロゲン化有機化合物を含有する水を前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器に供給するハロゲン化有機化合物 含有水供給手段と、

前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器内に水酸化ナト リウムの水溶油を供給する水酸化ナトリウム供給手段 と、

前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器内を350~4 00℃の温度で燃焼させる燃焼手段とを備えてなること を特徴とする請求項4に記載のハロゲン化有機化合物含 有油の処理装置。

【請求項10】 前記燃焼手段が前記反応容器内に酸素を供給する酸素供給手段と、

前記反応容器内に油を供給する油供給手段とを備えてなることを特徴とする請求項9に記載のハロゲン化有機化 合物含有油の処理装置。

【請求項11】 前記油供給手段が前記反応容器に前記 ハロゲン化有機化合物含有油を供給するハロゲン化有機 20 化合物含有油供給手段であることを特徴とする請求項1 0に記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項12】 前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器から水と共に送出される炭酸ナトリウムを当該水から分離して当該ハロゲン化有機化合物分解反応容器内に戻す炭酸ナトリウム循環手段を前記ハロゲン化有機化合物分解手段に設けたことを特徴とする請求項9から11のいずれかに記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置

【請求項13】 前記ハロゲン化有機化合物分解反応容 器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化有機化合物含有水供給手段を連結し、当該ハロゲン化有機化合物含有水供給手段と当該エジェクタとの間に前記水酸化ナトリウム供給手段を連結したことを特徴とする請求項9から12のいずれかに記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項14】 前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化有機化合物含有水供給手段を連結し、当該エジェクタの絞り部に備えた拡径部に前記油供給手段を連結したことを特徴とする請求項10または11に記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項15】 前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化有機化合物含有水供給手段を連結し、前記炭酸ナトリウム循環手段の炭酸ナトリウム送出口側を当該エジェクタの吸引室に連結したことを特徴とする請求項12に記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項16】 前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器の側壁側に水の送出口を設けたことを特徴とする請求項9から15のいずれかに記載のハロゲン化有機化合物

30

3

含有油の処理装置。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、PCBやダイオキシン類等のハロゲン化有機化合物を含有する電気絶縁油等の油を処理する方法およびその装置に関する。

#### [0002]

【従来の技術】PCBやダイオキシン類等のハロゲン化有機化合物を焼却して処理しようとすると、周辺環境に悪影響を与えてしまう虞がある。このため、例えば、高温高圧水中にハロゲン化有機化合物およびスラリ状の炭酸ナトリウム等の触媒を添加し、当該水中に酸素ガス等の酸化剤を供給することにより当該ハロゲン化有機化合物を分解して無害化処理する方法が提案されている(例えば、米国特許第5746926号公報等参照)。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ハロゲン化有機化合物を含有する電気絶縁油等の油を上述した方法で工業的に処理しようとすると、処理コストが非常に高くついてしまい、実用化することが困難であった。 【0004】このようなことから、本発明は、ハロゲン化有機化合物含有油を工業的に低コストで確実に処理することができる方法およびその装置を提供することを目的とした。

#### [0005]

【課題を解決するための手段】前述した課題を解決するための、本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理方法は、ハロゲン化有機化合物含有油と水とを300~350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させることを特徴とする。

【0006】前述した課題を解決するための、本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理方法は、ハロゲン化有機化合物含有油と水とを300~350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させた後、当該水と炭酸ナトリウムとを350~400℃で加熱処理して上記ハロゲン化有機化合物を分解することを特徴とする。

【0007】前述した課題を解決するための、本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理装置は、ハロゲン化有機化合物含有油と水とを300~350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させる油分解手段を備えてなることを特徴とする。

【0008】前述した課題を解決するための、本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理装置は、ハロゲン化有機化合物含有油と水とを300~350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させる油分解手段と、前配油分解手段からの前記水と炭酸ナトリウムとを350~400℃ 50

で加熱処理して前記ハロゲン化有機化合物を分解するハロゲン化有機化合物分解手段とを備えてなることを特徴とする。

【0009】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記油分解手段が内部を高温高圧状態で維持できる油分解反応容器と、前記油分解反応容器に前記ハロゲン化有機化合物含有油を供給するハロゲン化有機化合物含有油供給手段と、前記油分解反応容器に水を供給する水供給手段と、前記油分解反応容器内に供給された前記ハロゲン化有機化合物含有油を300~350℃の温度で燃焼させる燃焼手段とを備えてなることを特徴とする。

【0010】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記燃焼手段が前記反応容器内に酸素を供給する酸素供給手段と、前記反応容器内に油を供給する油供給手段とを備えてなることを特徴とする。

【0011】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記油供給手段が前記反応容器に前記 ハロゲン化有機化合物含有油を供給する前記ハロゲン化 20 有機化合物含有油供給手段であることを特徴とする。

【0012】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記油分解反応容器から送出された前記水を貯蔵すると共に、当該水の一部を前記水供給手段に還流させて当該水に含有されるハロゲン化有機化合物の濃度を高めるハロゲン化有機化合物濃縮手段を前記油分解手段に設けたことを特徴とする。

【0013】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記ハロゲン化有機化合物分解手段が内部を高温高圧状態で維持できるハロゲン化有機化合物分解反応容器と、ハロゲン化有機化合物を含有する水を前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器に供給するハロゲン化有機化合物分解反応容器内に水酸化ナトリウムの水溶油を供給する水酸化ナトリウム供給手段と、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器内を350~400℃の温度で燃焼させる燃焼手段とを備えてなることを特徴とする。

【0014】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記燃焼手段が前記反応容器内に酸素を供給する酸素供給手段と、前記反応容器内に油を供給する油供給手段とを備えてなることを特徴とする。

【0015】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記油供給手段が前記反応容器に前記ハロゲン化有機化合物含有油を供給するハロゲン化有機化合物含有油供給手段であることを特徴とする。

【0016】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器から水と共に送出される炭酸ナトリウムを当該水から分離して当該ハロゲン化有機化合物分解反応容器内に戻す炭酸ナトリウム循環手段を前記ハロゲン化有機化合物分解手段に設けたことを特徴とする。

【0017】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化有機化合物含有水供給手段を連結し、当該ハロゲン化有機化合物含有水供給手段と当該エジェクタとの間に前記水酸化ナトリウム供給手段を連結したことを特徴とする。

【0018】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化有機化合物含有水供給手段を連結し、当該エジェクタの絞 10 り部に備えた拡径部に前記油供給手段を連結したことを特徴とする。

【0019】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化有機化合物含有水供給手段を連結し、前記炭酸ナトリウム循環手段の炭酸ナトリウム送出口側を当該エジェクタの吸引室に連結したことを特徴とする。

【0020】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器の側壁側に水の送出口を設けたことを特徴とする。

#### [0021]

【発明の実施の形態】本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理方法およびその処理装置をPCBを低濃度含有する電気絶縁油の処理に適用する場合の実施の形態を図1を用いて説明する。なお、図1は、その装置の全体概略構成図である。

### 【0022】 [構成]

<全体>本実施の形態のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置は、図1に示すように、低濃度のPCB含有油1と水3とを300~350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にPCB2を当該水3に移行させる油分解手段である油分解装置10と、油分解装置10からの前記水3と炭酸ナトリウム8とを350~400℃で加熱処理してPCB2を分解するハロゲン化有機化合物分解手段であるPCB分解装置20とを備えてなっている。

【0023】 <油分解装置10>前記油分解装置10 は、内部を高温高圧状態で維持できる油分解反応容器1 1と、油分解反応容器11にPCB含有油1を供給する ハロゲン化有機化合物含有油供給手段を構成するPCB 含有油タンク12aや給油ポンプ12b等と、油分解反 応容器11に水3を供給する水供給手段を構成する貯水 タンク13aや給水ポンプ13b等と、油分解反応容器 11内に供給されたPCB含有水1を300~350℃ の温度で燃焼させるために当該油分解反応容器11内に 酸素5を供給する酸素供給手段を構成する酸素ボンベ1 4a等および油分解反応容器11内に燃焼油4を供給す る油供給手段を構成する燃焼油タンク25aや給油ポン プ25b等(後述するPCB分解装置20のものと兼ね ている。)と、油分解反応容器11内に水酸化ナトリウム6の水溶液を供給して当該容器11内のpHを調整するpH調整手段を構成する水酸化ナトリウム水溶液タンク23aや供給ポンプ23b等(後述するPCB分解反応容器11内に供給する前記貯水タンク13aからの水3と換器16と、この油分解反応容器11内から送出された水3との間で熱交換器16と、この油分解反応容器11内から送出された前記水3を一旦貯蔵しる熱交換器16を介して送出された前記水3を一旦貯蔵したタに当該水3の一部を前記貯水タンク13aに還流させて当該水3中のPCB2の濃度をメク13aに還流させて当該水3中のPCB2の濃度をシク17aや循環ポンプ17b等とを備えてなっている。なお、図1中、19は供給へッグである。

【0024】 < PCB分解装置20>前記PCB分解装 置20は、内部を高温高圧状態で維持できるPCB分解 反応容器21と、油分解装置10の濃縮タンク17a内 の前記水3をPCB分解反応容器21内に供給するハロ ゲン化有機化合物含有水供給手段である給水ポンプ22 等と、PCB分解反応容器21内に水酸化ナトリウム6 の水溶液を供給して当該PCB分解反応容器21内に炭 酸ナトリウム8を存在させる水酸化ナトリウム供給手段 である水酸化ナトリウム水溶液タンク23aや供給ポン プ23bと、PCB分解反応容器21内を350~40 0℃の温度で燃焼させるために当該PCB分解反応容器 21内に酸素 5を供給する酸素供給手段を構成する酸素 ボンベ14a等(前述した油分解装置10のものと兼ね ている。)およびPCB分解反応容器21内に燃焼油4 を供給する油供給手段を構成する燃焼油タンク25aや 給油ポンプ25b等と、PCB分解反応容器21から水 3と共に送出される炭酸ナトリウム8を当該水3から分 離して当該PCB分解反応容器21内に戻す炭酸ナトリ ウム循環手段を構成するサイクロンセパレータ28等 と、PCB分解反応容器21からサイクロンセパレータ 28を介して送出された水3とPCB分解反応容器21 内に供給する前記油分解装置10の濃縮タンク17aか・ らの水3との間で熱交換させる熱交換器26と、PCB 分解反応容器21からサイクロンセパレータ28や熱交 換器26を介して送出された前記水3中を貯溜して大気 圧下に開放する処理水タンク27とを備えてなってい る。なお、図1中、29は供給ヘッダである。

#### 【0025】[作用・効果]

<油分解装置10>給水ポンプ13bを作動して貯水タンク13a内の水3を油分解反応容器11内に供給して当該容器11内を水3で満たした後、給油ポンプ25bを作動して燃焼油タンク25a内から燃焼油4を油分解反応容器11内に供給すると共に、酸素ボンベ14aから油分解反応容器11内に酸素5を供給することにより、油分解反応容器11内を水中燃焼させて内部温度を300~350℃に加熱する。油分解反応容器11内が

300~350℃になったら、給油ポンプ25bを停止 して燃焼油4の供給を停止する一方、給油ポンプ12b を作動してPCB含有油タンク12aからPCB含有油 1を油分解反応容器11内に供給すると、当該PCB含 有油1のうち、油分は燃焼して分解し、水3および二酸 化炭素 7 が生成する一方、 P C B 2 は燃焼分解すること なく水3に移行する。

【0026】このとき、生成した二酸化炭素7により水 3のpHが低下することを抑えるため、水酸化ナトリウ ム水溶液タンク23a内の水酸化ナトリウム6の水溶液 10 での反応機構は、下記に示す通りである。 を油分解反応容器11内に適宜供給して水3のpHを中 性付近に保つようにする。

【0027】ここで、オートクレーブを使用して300 ~380℃に加熱した水(溶解した水酸化ナトリウムお よび固体の炭酸ナトリウムを含有する。(pH8))中 でのPCBおよび電気絶縁油の分解速度を図2に示す。 図2からわかるように、油の分解速度は、PCBの38 0℃での分解速度に比べて、380℃で約8~9倍速 く、300℃で約3倍速い。よって、PCB含有油1を 300~350℃で加熱処理すれば、PCB2を分解さ せることなく油分を燃焼分解させることができる。ここ

8

[0028]

[化1]

 $C_{19}H_{34} + 27$ .  $5O_2 \Leftrightarrow 19CO_2 + 17H_2O$ (1)

> $CO_2 + H_2 O \Leftrightarrow 1 7 H_2 CO_3$ (2)

 $H_2 CO_3 + NaOH \Leftrightarrow NaHCO_3 + H_2 O$ (3)

【0029】また、常温の水中でのpHと炭酸イオンの 存在割合とを図3に示す。図3からわかるように、pH が中性付近だと、CO2は、その大部分がNaHCO3 になり、極く一部がH2 CO3 となっている。

【0030】なお、PCB含有油1は、通常1000p pm以下のPCB2および電気絶縁油等の油類からなっ ており、一般的にPCB2が100ppm以下である場 合が多い。よって、PCB含有油1を上述したように処 理すれば、油分をCO2 およびH2 Oに分解することが でき、PCB2を水3に移行させることができる。

【0031】このように処理されてPCB2を含有する と共に二酸化炭素7を溶存させた水3(300~350 ℃)は、熱交換器16を経由することにより、貯水タン ク13aから油分解反応容器11内に供給される水3を 加熱してメーキャップ水とした後、濃縮タンク17内に 供給されて大気圧下に減圧され、溶存する二酸化炭素7 の大部分が大気中に放出されると共に、循環ポンプ17 bで当該水3 (約100℃) の一部が貯水タンク13a 内に戻され、PCB含有油1の加熱処理に再び使用され ることにより、含有するPCBの濃度が高められる。

【0032】<PCB分解装置20>給水ポンプ22を 作動して、PCB2の含有濃度を高められた濃縮タンク 17a内の水3をPCB分解反応容器21内に供給して

当該容器21内を当該水3で満たした後、給油ポンプ2 5 bを作動して燃焼油タンク25 a内から燃焼油4をP CB分解反応容器21内に供給すると共に、酸素ポンベ 20 14aからPCB分解反応容器21内に酸素5を供給す ることにより、PCB分解反応容器21内を水中燃焼さ せて内部温度を350~400℃ (好ましくは380~ 400℃) に加熱する一方、供給ポンプ23bを作動し て水酸化ナトリウム水溶液タンク23a内の水酸化ナト リウム6の水溶液をPCB分解反応容器21内に供給 し、当該容器21内をpH8~12に保つ。

【0033】このようにしてPCB分解反応容器21内 に水酸化ナトリウム6を加えてpH8~12に保ちなが ら350~400℃ (好ましくは380~400℃) に 加熱すると、燃焼油4と酸素5との燃焼反応に伴って生 成した二酸化炭素7が水酸化ナトリウム6と反応し、炭 酸ナトリウム8が当該水3中に固体粒子としてスラリ状 に生成し、PCB2の分解触媒として作用して、PCB 2が水と二酸化炭素と塩化ナトリウム(食塩)9とに分 解する。

【0034】すなわち、PCB分解反応容器21内で は、前述した反応機構(1)~(3)に加えて下記の反 応を生じる。

[0035]

[化2]

NaHCO<sub>3</sub> +NaOH⇔NaCO<sub>3</sub> +H<sub>2</sub>O

 $C_{12}H_6$   $C_{14} + 1_2$ .  $5O_2 + 2Na_2$   $CO_3$ 

 $\Leftrightarrow$  14CO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub> O+4NaCl

【0036】ここで、水3をpH8~12 (好ましくは pH10~12)のアルカリ領域に設定すれば、前述の 図3からわかるように、CO2は、その大部分がNa2 CO<sub>3</sub> として存在し、極く一部がNaHCO<sub>3</sub> として存 在するようになる。このNa2 CO3 は、図4からわか るように、水中での溶解度が350℃以上になると急激 は活性な固体としてスラリ状で析出する。

【0037】よって、水3に水酸化ナトリウム6を加え てpH8~12に保ちながら350~400℃(好まし くは380~400℃)に加熱する、すなわち、水3中 にNa2 CO3 を存在させながら350~400℃(好 ましくは380~400℃) に加熱すると、PCB2 に低下してしまうため、350℃以上の水3中において *50* は、O2 およびNa2 CO3 によりCO2 、H2 O、N

a C 1 に分解されて完全に無害物となる。

【0038】なお、 $Na_2CO_3$ は、PCB分解反応容器21内にNaOHをメーキャップすることにより、燃焼油4の燃焼で生じた $CO_2$ とNaOHが反応して生成し、補充される。

【0039】このように処理されて食塩9および二酸化炭素7を溶存させると共に炭酸ナトリウム8をスラリ状で保持した水3(300~350℃)は、PCB分解反応容器21内からサイクロンセパレータ28を経由することにより、炭酸ナトリウム8が取り除かれ、熱交換器26を経由することにより、前記油分解装置10の濃縮タンク17aからPCB分解反応容器21内に供給される水3を加熱した後、処理水タンク27内に供給されて大気圧下に減圧され、溶存する二酸化炭素7の大部分が大気中に放出される。

【0040】したがって、低濃度のPCB2を含有する 電気絶縁油であってもPCB2および電気絶縁油を効率 よく分解処理することができるので、工業的に低コスト で確実に無害化処理することができる。

【0041】なお、本実施の形態では、油供給手段として燃焼油タンク25aや給油ポンプ25b等を用いて燃焼油4を供給するようにしたが、PCB含有油1の油分の種類によっては、PCB含有油タンク12aや給油ポンプ12b等のハロゲン化有機化合物含有油供給手段で油供給手段を兼ねて、燃焼油4に代えてPCB含有油1を供給するようにすれば、より低コストで処理することができる。

【0042】また、本実施の形態では、水酸化ナトリウム6の水溶液を油分解反応容器11内に供給して当該容器11内を中性(pH8程度)に調整するようにしたが、油分解反応容器11内が中性~弱酸性領域であっても特に問題はなく、条件によっては水酸化ナトリウム6を油分解反応容器11内に供給しなくてもよい。

【0043】また、PCB分解装置20においては、供給ヘッダ29に代えて、図5に示すようにしてエジェクタ39を適用するとさらに好ましい。

【0044】すなわち、図5に示すように、PCB分解 反応容器21の側壁下方側にエジェクタ39の先端側を連結し、このエジェクタ39の基端側を前記給水ポンプ22の送出口側に前記熱交換器26を介して連結し、水酸化ナトリウム6の水溶液を供給する供給ポンプ23bの送出口側をエジェクタ39の基端と上記熱交換器26との間に連結し、サイクロンセパレータ28の炭酸ナトリウム8の送出口側をエジェクタ39の吸引室に連結し、PCB含有油1や燃焼油4を送給する給油ポンプ12b,25bの送出口側をエジェクタ39の絞り部に備えた拡径部の高速流位置に連結するのである。なお、図5中、14bは酸素供給ノズルである。

【0045】このため、給水ポンプ22で送給されてきた熱交換器26からの水3および供給ポンプ23bから 50

の水酸化ナトリウム6の水溶液がエジェクタ39を介してPCB分解反応容器21内に高速度で供給されることにより、当該水3と水溶液とが均一に混合されると共に、上記水3の流れに伴う剪断力により、給油ポンプ12b,25bからの前記油1,2が当該水3とまんべんなく混合するので、PCB分解反応容器21内で反応が均一に行われ、当該容器21内での部分的な発熱や温度上昇等を防止することができる。

10

【0046】さらに、エジェクタ39の前記水3の流れに伴う吸引力により、サイクロンセパレータ28で分離された炭酸ナトリウム8をPCB分解反応容器21内に戻すので、当該炭酸ナトリウム8を循環させる高温高圧対応の循環ポンプを設ける必要がなく、コストを低減することができる。

【0047】ここで、図5に示すように、PCB分解反応容器21からの水3等の送出口を当該容器21の側壁に設ければ、当該水3等に溶解しなかった酸素5や二酸化炭素7等のガスが当該容器21の頂部に滞留するようになるので(気相と液相との界面レベルは、滞留したガスの液相への溶解速度とガスの発生速度とが釣り合った状態で一定に維持される。)、これらガスのサイクロンセパレータ28や熱交換器26等への流入を防止することができ、伝熱効率や運転効率の低下を抑えることができる。

【0048】なお、本実施の形態では、油分分解装置10とPCB分解装置20とをラインを介して連続させたが、油分分解装置10とPCB分解装置20とをそれぞれ個別に独立させてもよい。

【0049】また、PCB含有油1中の油分のみを処理 00 しようとする場合には、油分分解装置10だけを用いて もよい。

【0050】また、本実施の形態では、PCBを含有する電気絶縁油などのようなPCB含有油を処理する場合について説明したが、ダイオキシン類等を始めとしたハロゲン化有機化合物を含有する油であれば、本実施の形態の場合と同様に適用して、本実施の形態の場合と同様な効果を得ることができる。

[0051]

【実施例】本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の 処理方法およびその処理装置の効果を確認するため、以 下のような試験を行った。

【0052】 [試験例1] 前述した実施の形態に基づいて、PCBを50ppm含有する電気絶縁油を10ton/dayの規模で処理した。なお、電気絶縁油の分解処理時には水酸化ナトリウムを添加した。そのときの各種データを図6に示す。

【0053】 [試験例2] 前述した実施の形態に基づいて、PCBを50ppm含有する電気絶縁油を10ton/dayの規模で処理した。なお、電気絶縁油の分解処理時には水酸化ナトリウムを添加しなかった。そのと

11

きの各種データを図7に示す。

【0054】 [比較例] PCB含有油の油分の分解処理 とPCBの分解処理とを分けることなく一括して同時に 行った。そのときの各種データを図8に示す。

【0055】図6~8からわかるように、比較例に比べて、その容積比が、試験例1の場合では約1/4となり、試験例2の場合では約1/5となるので、処理効率が極めて高い。また、比較例に比べて、水酸化ナトリウムの使用量が、試験例1の場合で約1/5となり、試験例2の場合では約1/70となるので、処理にかかる薬 10 剤費が極めて低くなる。よって、工業的に低コストで処理できることが確認された。

#### [0056]

【発明の効果】本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理方法は、ハロゲン化有機化合物含有油と水とを300~350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させるので、ハロゲン化有機化合物を燃焼させることなく油分のみを分解処理することができ、工業的に低コストで確実に無害化処理することができる。

【0057】本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理方法は、ハロゲン化有機化合物含有油と水とを300~350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させた後、当該水と炭酸ナトリウムとを350~400℃で加熱処理して上記ハロゲン化有機化合物を分解するので、ハロゲン化有機化合物および油を効率よく分解処理することができ、工業的に低コストで確実に無害化処理することができる。

【0058】本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理装置は、ハロゲン化有機化合物含有油と水とを300~350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させる油分解手段とを備えてなるので、ハロゲン化有機化合物を燃焼させることなく油分のみを分解処理することができ、工業的に低コストで確実に無害化処理することができる。

【0059】本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理装置は、ハロゲン化有機化合物含有油と水とを300~350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させる油分解手段と、前記油分解手段からの前記水と炭酸ナトリウムとを350~400℃で加熱処理して前記ハロゲン化有機化合物を分解するハロゲン化有機化合物分解手段とを備えてなるので、ハロゲン化有機化合物および油を効率よく分解処理することができ、工業的に低コストで確実に無害化処理することができる。

【0060】また、前記油分解手段が内部を高温高圧状態で維持できる油分解反応容器と、前記油分解反応容器に前記ハロゲン化有機化合物含有油を供給するハロゲン化有機化合物含有油供給手段と、前記油分解反応容器に 50

水を供給する水供給手段と、前記油分解反応容器内に供給された前記ハロゲン化有機化合物含有油を300~350℃の温度で燃焼させる燃焼手段とを備えてなるので、油分を完全に分解処理しながらもハロゲン化有機化合物を水側に確実に移行させることができる。

【0061】また、前記燃焼手段が前記反応容器内に酸素を供給する酸素供給手段と、前記反応容器内に油を供給する油供給手段とを備えてなるので、高圧環境下の水中でもハロゲン化有機化合物含有油の油分を確実に燃焼させることができる。

【0062】また、前記油供給手段が前記反応容器に前 記ハロゲン化有機化合物含有油を供給する前記ハロゲン 化有機化合物含有油供給手段であれば、処理にかかるコ ストや効率を向上させることができる。

【0063】また、前記油分解反応容器から送出された前記水を貯蔵すると共に、当該水の一部を前記水供給手段に還流させて当該水に含有されるハロゲン化有機化合物の濃度を高めるハロゲン化有機化合物濃縮手段を前記油分解手段に設けたので、ハロゲン化有機化合物を効率よく処理することが可能となる。

【0064】また、前記ハロゲン化有機化合物分解手段が内部を高温高圧状態で維持できるハロゲン化有機化合物分解反応容器と、前記油分解手段からの前記水を前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器に供給するハロゲン化有機化合物含有水供給手段と、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器内に水酸化ナトリウムの水溶液を供給する水酸化ナトリウム供給手段と、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器内を350~400℃の温度で燃焼させる燃焼手段とを備えてなるので、水側に移行したハロゲン化有機化合物を確実に分解処理することができ

【0065】また、前記燃焼手段が前記反応容器内に酸素を供給する酸素供給手段と、前記反応容器内に油を供給する油供給手段とを備えてなるので、高圧環境下の水中でもハロゲン化有機化合物を確実に分解処理することができる。

【0066】また、前記油供給手段が前記反応容器に前 記ハロゲン化有機化合物含有油を供給する前記ハロゲン 化有機化合物含有油供給手段であれば、処理にかかるコ ストや効率を向上させることができる。

【0067】また、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器から水と共に送出される炭酸ナトリウムを当該水から分離して当該ハロゲン化有機化合物分解反応容器内に戻す炭酸ナトリウム循環手段を前記ハロゲン化有機化合物分解手段に設けたので、炭酸ナトリウムを無駄なく使用することができ、処理にかかるコストを低減することができる。

【0068】また、前記ハロゲン化有機化合物分解反応 容器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化 有機化合物含有水供給手段を連結し、当該ハロゲン化有

機化合物含有水供給手段と当該エジェクタとの間に前記 水酸化ナトリウム供給手段を連結すれば、ハロゲン化有 機化合物含有水と水酸化ナトリウムの水溶液とを均一に 混合することが確実にできるので、ハロゲン化有機化合 物分解反応容器内での部分的な発熱や温度上昇を防止す ることができる。

【0069】また、前記ハロゲン化有機化合物分解反応 容器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化 有機化合物含有水供給手段を連結し、当該エジェクタの 絞り部に備えた拡径部に前記油供給手段を連結すれば、 ハロゲン化有機化合物含有水に油を均一に混合すること ができるので、ハロゲン化有機化合物分解反応容器内で の部分的な発熱や温度上昇を防止することができる。

【0070】また、前記ハロゲン化有機化合物分解反応 容器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化 有機化合物含有水供給手段を連結し、前記炭酸ナトリウ ム循環手段の炭酸ナトリウム送出口側を当該エジェクタ の吸引室に連結すれば、炭酸ナトリウム循環手段で分離 された炭酸ナトリウムをハロゲン化有機化合物含有水と 共にハロゲン化有機化合物分解反応容器内に供給するこ 20 12b 給油ポンプ とができるので、分離した炭酸ナトリウムを髙圧環境下 で循環させる循環ポンプ等を炭酸ナトリウム循環手段に 設ける必要がなく、装置コストを低減することができ

【0071】また、前記ハロゲン化有機化合物分解反応 容器の側壁側に前記水の送出口を設ければ、発生したガ ス類がハロゲン化有機化合物分解反応容器の上部に貯溜 するようになるので、上記水と共にハロゲン化有機化合 物分解反応容器から送出されることを抑えることがで き、伝熱効率や運転効率の低下を抑えることができる。 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処。 理装置をPCBを低濃度含有する電気絶縁油の処理に適 用した場合の実施の形態の全体概略構成図である。

【図2】PCBおよび油の分解速度を表すグラフであ る。

【図3】水中のpHと炭酸イオン種の存在割合を表すグ ラフである。

【図4】炭酸ナトリウムの水に対する溶解度を表すグラ **フである。** 

【図5】本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処

理装置をPCBを低濃度含有する電気絶縁油の処理に適 用した場合の実施の形態の他の例の要部の抽出拡大図で ある。

14

【図6】試験例1の各種データを記した図である。

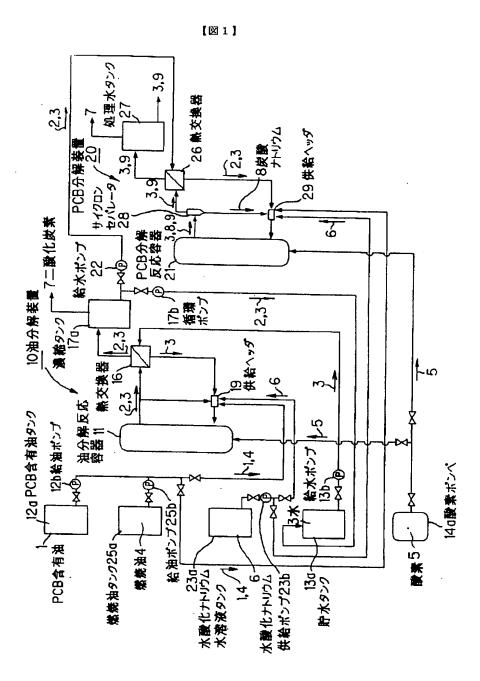
【図7】試験例2の各種データを記した図である。

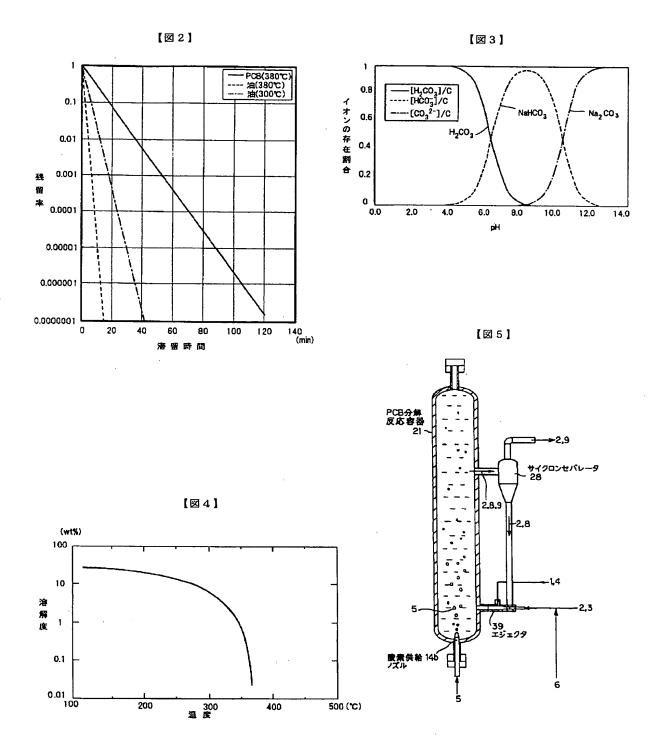
【図8】比較例の各種データを記した図である。

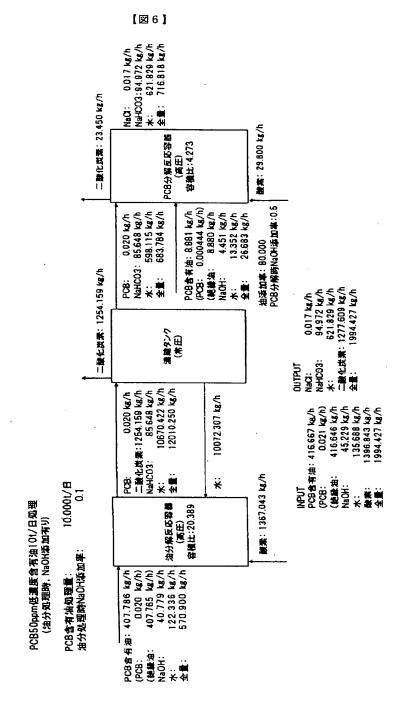
#### 【符号の説明】

- 1 PCB含有油
- 2 PCB
- 3 水
  - 4 燃焼油
  - 5 酸素
  - 6 水酸化ナトリウム
  - 7 二酸化炭素
  - 8 炭酸ナトリウム
  - 9 塩化ナトリウム (食塩)
  - 10 油分解装置
  - 11 油分解反応容器
  - 12a PCB含有油タンク
- - 13a 貯水タンク
  - 13b 給水ポンプ
  - 14a 酸素ボンベ
  - 14b 酸素供給ノズル
  - 16 熱交換器
  - 17a 濃縮タンク
  - 17b 循環ポンプ
  - 19 供給ヘッダ
  - 20 PCB分解装置
- 30 21 PCB分解反応容器
  - 22 給水ポンプ
  - 23a 水酸化ナトリウム水溶液タンク
  - 23b 供給ポンプ
  - 25a 燃焼油タンク
  - 25b 給油ポンプ
  - 26 熱交換器
  - 27 処理水タンク
  - 28 サイクロンセパレータ
  - 29 供給ヘッダ
  - 39 エジェクタ

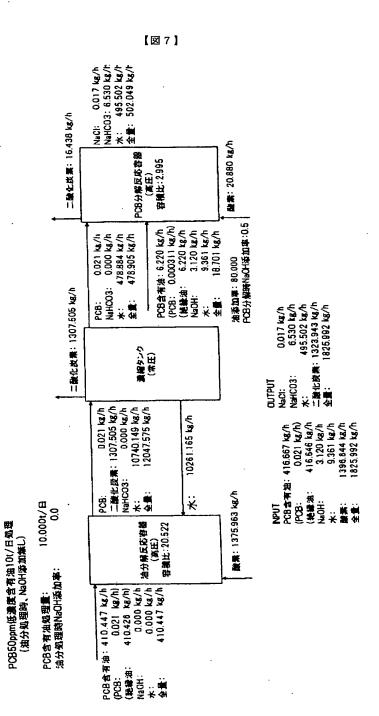
この文書は「Printcast LE」で作成しました。







[試験例 1]

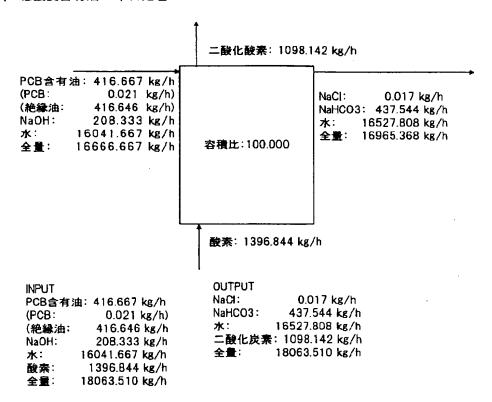


[試験例 2]

#### 【図8】

# [比較例]

PCB50ppm低濃度含有油10t/日処理



長崎県長崎市跑の補町1番1号 - 愛重工 4G075 AA13 AA37 BA05 BA06 BD04 業株式会社長崎造船所内 BD22 BD27 CA02 CA57 CA65 (72)発明者 畑野 敏幸 CA66 DA01 DA12 DA13 EA01 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 - 菱重工 EA06 EB01 業株式会社長崎造船所内 4H029 AA10 AA17 AC03 AD09

4H104 BD03A JA05 PA12